

Method for electroless copper-plating and a bath for carrying out the method

Patent Number: ☐ [US4520052](#)
Publication date: 1985-05-28
Inventor(s): PERSSON JAN O (SE); SKOWRONEK JERZY (SE)
Applicant(s): PERSSON JAN O (SE); SKOWRONEK JERZY (SE)
Requested Patent: ☐ [WO8202063](#)
Application Number: US19830561618 19831215
Priority Number(s): SE19800008634 19801209
IPC Classification: C23C3/02
EC Classification: [C23C18/40](#)
Equivalents: DE3152613, ☐ [GB2100758](#), JP57501922T, ☐ [SE441530](#), SE8008634

Abstract

A method for electroless copper-plating comprising immersing a surface to be plated in a conventional bath of an alkaline aqueous solution of a cupric salt, a complexing agent for cupric (II) ions and reducing agents which additionally contain an oxide inclusion preventing agent of the formula $R'R''N-R_3-COOH$ wherein R' and R'' each is hydrogen or alkyl and R_3 and aryl, the amino group and the carboxylic group being in para position with respect to each other. As a consequence of the addition of the agent for preventing oxide inclusions in the copper plating, the latter is provided with high ductility and this confers resistance to heat shock. Preferred embodiments of the agent for preventing oxide inclusions are p-aminobenzoic acid, p-methylaminobenzoic acid, p-dimethylaminobenzoic acid or p-aminosalicylic acid.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 公表特許公報 (A)

⑮ 特許出願公表

昭57—501922

⑯ Int. Cl.³

C 23 C 3/02

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

7011—4K

⑰ 公表 昭和57年(1982)10月28日

部門 (区分) 3(4)

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑱ 化学銅めつき方法及び該方法を行うための浴

⑲ 特 願 昭57—500118
 ⑳ 出 願 昭56(1981)12月9日
 ㉑ 翻訳文提出日 昭57(1982)8月6日
 ㉒ 国際出願 PCT/SE81/00366
 ㉓ 国際公開番号 WO 82/02063
 ㉔ 国際公開日 昭57(1982)6月24日
 ㉕ 優先権主張 ㉖ 1980年12月9日 ㉗ スウェーデン(SE)
 ㉘ ㉙ 8008634 - 1
 ㉚ 発 明 者 スコウロネク・イエルトツイー

㉛ 発 明 者 スウェーデン国エス-602 23ノールク
 ーピング・ボクトリカレガタン35
 ペルソン・ヤン・オラ
 ㉜ 出 願 人 スウェーデン国エス-603 63ノールク
 ーピング・トレストグスガタン59
 テレフオンアクチーボラゲット・エル・
 エム・エリクソン
 スウェーデン国エス-12625ストックホルム
 (番地なし)
 ㉝ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名
 ㉞ 指 定 国 DE, GB, JP, US

11

請 求 の 範 囲

1. めつきすべき表面を、pH 1.5 - 1.3.5を有する第二銅塩のアルカリ性溶液、第二銅(Ⅱ)イオンに対する錯化剤、第一の還元剤、好ましくは2, 2-チオジエタノールである微粒子促進剤、好ましくは4-アミノ安息香酸である酸化物質混在物の防止剤及び好ましくはポリグリコール型のものである阻潤剤を包含する浴中に浸漬する無電解銅めつき方法において、浴が更にルイス酸と、次亜リン酸塩、チオ硫酸塩もしくは亜硫酸塩より成る、又はモリブデン化合物もしくはタングステン化合物より成る第二の還元剤とを包含することを特徴とする前記方法。

2. ルイス酸が有機酸、ホウ素化合物又はアルミニウム化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の方法。

3. ルイス酸がアミド酸、ホウ酸又は塩化アルミニウムであることを特徴とする請求の範囲第2項記載の方法。

4. 第二の還元剤が亜リン酸ナトリウムであることを特徴とする請求の範囲第1〜3項のうち任意の項記載の方法。

5. 浴のpHが1.2.0 - 1.2.4であることを特徴とする前記各請求の範囲のうち任意の項記載の方法。

6. 請求の範囲第1項記載の無電解銅めつき方法を行

12

うための浴であつて、前記浴はpH 1.5 - 1.3.5を有する第二銅塩のアルカリ性溶液、第二銅(Ⅱ)イオンに対する錯化剤、第一の還元剤、好ましくは2, 2-チオジエタノールである微粒子促進剤、好ましくは4-アミノ安息香酸である酸化物質混在物の防止剤及び好ましくはポリグリコール型のものである阻潤剤を包含する前記浴において、該浴が更にルイス酸と、次亜リン酸塩、チオ硫酸塩もしくは亜硫酸塩より成る、又はモリブデン組成物もしくはタングステン組成物より成ることを特徴とする前記浴。

7. ルイス酸が有機酸、ホウ素化合物又はアルミニウム化合物であることを特徴とする請求の範囲第6項記載の浴。

8. ルイス酸がアミド酸、ホウ酸又は塩化アルミニウムであることを特徴とする請求の範囲第7項記載の浴。

9. 前記第二の還元剤が次亜リン酸ナトリウムであることを特徴とする請求の範囲第6〜8項のうち任意の項記載の浴。

10. 浴のpHが1.2.0 - 1.2.4であることを特徴とする請求の範囲第6〜9項のうち任意の項記載の浴。

化学銅めつき方法及び該方法を行うための溶

発明の分野

本発明は化学銅めつき、好ましくはプリント配線カードにおける導電パターンに対する方法及び該方法を行うための銅浴に関する。

従来の技術の記載

化学的銅析出（無電解銅めつき）とは技術界において広範囲にわたつて、特にプリント基板の製造の場合に使用されて来た、表面を薄い銅層によりコーティングする或る種の方法である。特に金属化された穴を有する両面用プリント基板を製造する場合に該穴の少くとも第一層の析出は一般的に化学的方法において行われる。

代表的な化学的銅析出方法は、銅を析出すべき物体上の表面を該表面が触媒的に活性であるようにする準備と、次いで該物体を適当な銅塩浴中に浸漬することを包含する。典型的な上記の浴は、例えば硫酸第二銅のような銅塩と、例えばホルムアルデヒドのような還元剤と、例えばBDTAのような錯化剤と、浴のpH値を11〜13の程度に調整するための、例えば水酸化ナトリウムのような塩基と、更に浴の安定性を増加し、

析出速度が得られ、これは今日いわゆる高性能浴から要求される析出速度に相当しない。

発明の要約

公知の浴を使用し、しかもこれらの浴に専ら用いられる方法を採用する場合には穴内の銅層が十分に延性であると同時に、合理的な生産を可能とするのに十分な速さのめつき速度である銅層を得るのは困難である。プリント基板の両面間の結合及び構成要素とはんだ継手の基板をも構成するこの層は該要素をはんだ付けする場合に、該結合を破壊することのあるヒートショック（heat shock）に露出される。標準規格によれば該層はなんら破壊されることなく260℃において10秒間耐えねばならない。今日までに知られている化学銅析出に対する方法及び浴は、析出された銅が浴の温度が低い場合には十分に延性でないということを示している。約60℃の温度においてさえも延性について問題があり、かつ通常には温度が70°を超えらるまで十分な延性は得られない。文献には80〜90℃において最も良好に作動する浴さえも記載されている。これらの高温においてはプロセス経済を悪化させ、しかも浴の取扱いを困難にする銅の自然脱落、ホルムアルデヒドとアルカリとの間の自然反応、錯化剤の分解及びその他の好ましくない反応が屢々生ずる。更に、使用されるめつきマスクは浴温が高くなればな

表面張力を低下し、かつ析出層の延性を増加させるための混和物とより成る。

化学的銅析出において行われる反応は非常に複雑であり、しかも十分に研究されていない。原理的には、銅の析出はレドックス反応として作用し、この場合第二銅イオンへの電子の転移中に還元剤が酸化され、第二銅イオンが金属銅に還元されるのである。この析出は銅層が所望される場所に行われるべきである。それ故、今日まで該析出が行われるべきそれらの表面は還元剤が酸化される際に触媒として作用する貴金属又は銅を以つて準備されて来た。析出が望まれていないその他の表面においては、このような酸化は行われない。化学メタライジングについての短い記述がSalgau, O. HerrmanによるGalvanotechnik第65巻、第6号、1974年のZur chemischen (stromlosen) Metallabscheidung〔化学（無電解）金属析出〕、特に462〜464ページにある。

また例えばスエーデン特許第7300440-0号明細書により或る種の物質を浴に添加して大きな温度範囲にわたつて該浴を安定化し、浴が自然に銅を析出することのないようにすることも知られている。これらの混和物は例えばD, D-ジメチル-ジチオホスホリル-コハク酸のジエチルエステル及びN-プロパルヤルフトアルミドであることができる。該特許明細書に挙げられた組成物を使用する場合には比較的低い

る程速やかに崩壊する。それ故實際上、化学銅析出はとりわけ最初導電層を達成するために使用し、その後に電解めつきによつて銅層を所望の厚さとしている。しかしながら電解めつきはめつき中にプリント基板の全表面が連続的な導電層を形成していることを要する。それ故、最終的な導電パターンは該導電パターンが厚みの全部を有するに至るまでエッチングすることができない。このことは数個のマスクを含めて数段の追加の操作工程を行わなければならないか、又は厚みの全部をエッチングしなければならないということ意味する。エッチング下における後者の場合には、高度に集積された要素に対して企図されたプリント基板に対して望ましい広さよりも、より広い導体を使用することを必要とする。更にその上、公知の銅析出法は、レドックス法において触媒として作用する特殊な層によつて表面を準備することを要する。穴の中の表面層を活性化化する通常の方法は、該表面を塩化第一スズ+塩化パラジウムで処理して、該析出の開始時に触媒として作用するパラジウムの薄層の析出を生じさせることである。その後の段階においては銅自身が触媒として作用する。活性化剤によるこの処理は費用がかかり、しかもその上該活性化剤が穴内に浸透しない危険がある。更にその上、該活性化剤の残留物が浴中に逃がれて意外な析出を生ずることがある。

本発明の方法及び浴を使用した場合、浴が高温にお

いても、かつ長時間にわたって安定であると同時に高い析出速度が得られる。

更に、本発明方法を採用する場合には、穿孔された穴を触媒による特殊処理に供することなく、これらの穴に銅を析出させることができる。他方において、被めつき領域の境界を定めるために使用される、例えばエポキシワニスより成る、存在することのあるめつきマスク上には全く析出されない。プラスチック材の穴内に析出させ、その他の表面に析出させない機構は完全にはわかっていないが、恐らくは迅速に回転するドリル(10000〜70000 rpm)によつて進行される該プラスチック材に対する機械的影響によるのであろう。ドリルからの分子状粒子が穴の壁面に析出して、銅析出を開始させる触媒粒子として作用することができるといこともまたあり得る。プリント配線カードに穴を穿けるために使用するドリルはカーバイド付刃され、かつそれ自身が銅析出に対して触媒として作用することのできる金属を含有するものである。

銅層の化学析出法を実施するに当つてはコーティングすべき表面を、銅塩水溶液、第二銅(Ⅱ)イオンに対する錯化剤及び第一の還元剤を包含するアルカリ性浴と接触状態に置く。本発明の特徵は添付の請求範囲から明らかである。

好ましい実施の態様

a) 好ましくは高分子量を有するポリエチレングリコールである還元剤。

ホルムアルデヒドに加えて、他の弱還元剤を添加することもまた好適であり、該混和物は該錯化剤に対して、この還元剤自身は銅の析出を生じさせ得ないように調整する。この目的のために使用することのできる還元剤の例は次亜リン酸塩、チオ硫酸塩、亜硫酸塩又はモリブデンもしくはタングステンの化合物である。更に、例えば表面張力を減少させるためのトリトン(Triton)-100型の試薬のような混和物を存在させることができる。

実施例1

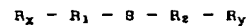
ガラス繊維強化したエポキシ プラスチック製で、しかも厚さ35 μmを有する銅箔で両面を積層された平板に、穿孔により所望の穴パターンを設けた。該平板に残留する油脂分及び酸化物を除去するための慣用の脱脂及び予備エッチングの後下記組成:

塩化第二銅	6	g/l
EDTA	30	g/l
水酸化ナトリウム	4	g/l
ホルムアルデヒド	2	g/l
4-アミノ安息香酸	0.2	g/l
2,2チオジエタノール	20	g/l
アミド硫酸	25	g/l
ポリエチレングリコール(M 20000)	0.2	g/l

化学的銅析出のための典型的な浴は、通常には硫酸第二銅又は塩化第二銅である水溶性銅塩と、通常にはEDTAであるけれど、例えばロジニル塩のようなヒドロキシカルボン酸の塩のような、その他の公知の錯化剤でもよい錯化剤と、通常にはホルムアルデヒドである還元剤とを含有する。

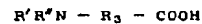
該浴は上記に挙げた成分のほかに下記のものを包含する:

a) 一般式:



(式中、 R_1 及び R_2 はアルキル基又はアリール基であり、 R_x 及び R_y はその役目が該化合物を水溶性にさせることであり、しかもヒドロキシ基、硫酸基又はアミン基により好適に構成される官能基である)を有する、析出銅の粒度を減少させる混和物。代表的な、しかも好ましい化合物は2,2チオジエタノールである。

b) 一般式:



(式中、 $R'R''N$ はアミン基であり、 R_3 はアリール基である)を有する、析出銅中の酸化物混在物を防止するための混和物。代表的な、しかも好ましい、この種の化合物は4-アミノ安息香酸である。

c) 好ましくはベンゼン硫酸、クエン酸もしくはアミド硫酸のような有機酸、又はホウ素もしくはアルミニウムの化合物であるルイス酸。

次亜リン酸ナトリウム	10	g/l
トリトンX-100	0.01	g/l

を有する化学銅めつき浴中に該平板を浸漬した。

浴のpH値が12.0と12.4との間となるように水酸化ナトリウムを添加した。浴温を60℃と62℃との間に保つた。30分後に該平板の銅被覆表面上及び穴の壁面上に約2〜3 μmの銅層が析出した。該平板の表面に乾燥した膜状防食剤の層を設け、該防食剤を露出し現像して、硬化された該防食剤により導電性パターン及び穴が被覆されるようにした。導電性パターンの外側の銅箔を、それ自体は公知であるエッチング剤によりエッチングし去つた。光防食剤を公知の溶剤により除去し、残留する銅表面の新しい予備エッチング後に、穴及びその周辺の隆地を除いて該平板の全表面をはんだ付け及びエポキシ型の絶縁マスクにより被覆した。もう一回該平板を銅めつき浴中に約6時間浸漬して25〜27 μmの厚さの銅層を析出させた。浴温は、この時も60〜62℃の限度内であつた。

析出した銅層は金属光沢を有し、しかも260℃における10秒間の上述のヒートショック試験に耐えるのに十分な延性を有した。

実施例2

実施例1と同一方法を使用したけれど浴の組成は下記のとおりであつた:

塩化第二銅	6	g/l
-------	---	-----

EDTA	30	g/g
水酸化ナトリウム	4	g/g
ホルムアルデヒド	2	g/g
2, 2チオジエタノール	20	mg/g
4-アミノ安息香酸	0.3	g/g
ホウ酸	25	g/g
ポリエチレングリコール(M 20000)	0.2	g/g
亜リン酸ナトリウム	10	g/g
トリトンX-100	0.01	ml/g

容積1gまでの水

浴を実施例1と同一の温度及びpH値に保つた。外觀及び延性は実施例1の浴によつて得られる外觀及び延性に全く匹敵するものであつた。

実施例3

実施例1におけると同一の方法を使用したけれど浴の組成は下記のとおりであつた：

塩化第二銅	6	g/g
EDTA	28	g/g
水酸化ナトリウム	4	g/g
ホルムアルデヒド	2	g/g
2, 2チオジエタノール	20	mg/g
4-アミノ安息香酸	0.3	g/g
塩化アルミニウム	10	g/g
ポリエチレングリコール(M 20000)	0.2	g/g
亜リン酸ナトリウム	10	g/g

トリトンX-100

0.1 ml/g

容積1gまでの水

浴を実施例1と同一の温度及びpH値に保つた。外觀及び延性は実施例1の浴によつて得られた外觀及び延性と全く匹敵するものであつた。

上記に挙げた浴組成は単に例として考えるべきである。包含される成分は、析出速度のような或る種のパラメータを変動させることのできる下記の限度内において変動することができる。

使用される銅塩中の銅含量	0.1~6g/g
錯化剤(EDTA)	13.5~60g/g
塩基(水酸化ナトリウム)pH	1.0~1.3.5まで
還元剤(ホルムアルデヒド)	0.1~6g/g
微粒促進剤(2, 2チオジエタノール)	10~1g/g
好ましくは	10~100mg/g
酸化物抑制剤(4-アミノ安息香酸)	20mg~
溶解度の限度	
好ましくは	50~500mg/g
ルイス酸(例えばアミド酸)	1~100g/g
好ましくは	5~25g/g
阻凝剤(ポリエチレングリコール)	10mg~1g/g
好ましくは	50~500mg/g
第二の還元剤	0.5~50g/g
銅濃度及び所望のめつき速度によつて	
通常には	1~15g/g

国際調査報告

International Application No. PCT/SE81/00366

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (Inventor's classification, symbol, and, where applicable, according to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC)	
C 23 C 3/02	
2. FIELDS SEARCHED	
Classification System	Minimum Documentation Searched
IPC 3 US Cl	C 23 C 3/02 106:1, 1.11, 1.23, 1.26; 427:304, 305, 306, 404
Documentation Searched other than Minimum Documentation as the extent and such documents are included in the Fields Searched	
SR, HO, DE, FI classes as above	
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Relevance to Claims No. 11
X	SE, A, 316 345 (PHOTOCIRCUITS CORPORATION) 1 July 1968, see p. 2, line 31, p. 4, lines 20-23
X	SE, A, 384 880 (PHOTOCIRCUITS CORPORATION) 1 July 1968, see p. 5, lines 17-19, p. 6, lines 30-31
X	DE, A, 1 621 309 (PHOTOCIRCUITS CORPORATION) 3 June 1971
X	SE, A, 390 651 (NV PHILIPS' Gloeilampenfabrieken) 6 April 1974, see p. 3, 2nd paragraph
X	DE, B2, 2 546 616 (NV PHILIPS' Gloeilampenfabrieken) 11 April 1974
X	DE, B2, 1 966 580 (SHIPLEY CO.) 8 March 1973, see claims 1-3
X	DE, A, 2 232 277 (HITACHI LTD.) 25 January 1973, see claims 1-3
.../...	
* Based on copies of cited documents * A document indicating the general state of the art which is not intended to be of substantive relevance * Prior document not published on or after the international filing date * Document which may have priority on priority reported or which is prior to the publication date of the document in other languages (see the text) * Document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means * Document published prior to the international filing date but after the priority date thereof * Document mentioned in the international filing date	
IV. OBSERVATIONS	
Date of the Actual Examination of the International Search Report	Date of the Actual Examination of the International Search Report
1982-02-17	1982-02-22
International Searching Authority	Examiner
Swedish Patent Office	Ake Lundqvist

International Application No. PCT/SE81/00366

12. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)	
Category	Relevance to Claims No. 11
X	US, A, 4 036 631 (RCA CORPORATION) 19 July 1977, see column 4, claims 1-4
X	US, A, 3 748 166 (CROWN CITY PLATING COMPANY) 24 July 1973, see column 2, lines 48-50
X	Chemical Abstracts Vol. 76 (1972), abstract no. 161561b, Issled. Ubl. Gashidaniya Metal. Mater., Respurb. Konf. Elektrokhim. Litov. SSR 11th 1971, 106-8 (Russ).
X	Chemical Abstracts Vol. 54 (1960), abstract no. 1133f JP 2414 ('59), April 14.